

Abstract of Japanese Patent Publication

Patent Publication No. 2000-169573

Publication date: June 20, 2000

Request for Examination: No request

Patent Application No. 11-37472

Application date: February 16, 1999

Convention Priority:

Priority No.: 10-275215

Priority date: September 29, 1998

Priority state: Japan (JP)

Inventor(s): Takayasu Fujimori, et al

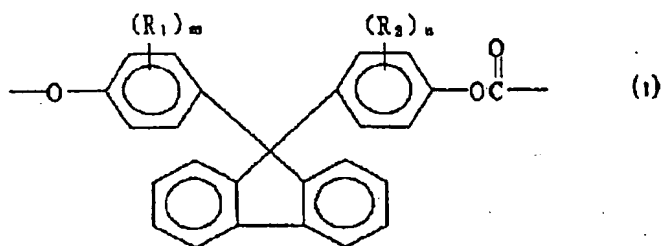
Applicant: Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.

Title of the invention: Novel polycarbonate resin

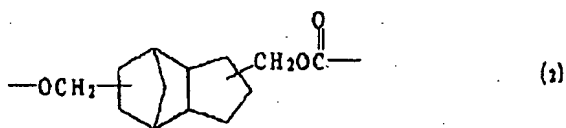
(Names of individuals and corporation have been translated phonetically)

[Problem] To provide a polycarbonate resin having low photoelastic constant and practical impact resistance.

[Means for solving] A polycarbonate resin comprising a structural unit represented by the structure formula (1) and a structural unit represented by the structure formula (2), wherein a molar ratio (1)/(2) of the structural unit represented by the structure formula (1) to the structural unit represented by the formula (2) is 70/30 to 5/95;



wherein R₁ and R₂, each independently, are a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, an alkoxyl group having 1 to 20 carbon atoms, a cycloalkyl group having 6 to 20 carbon atoms, an aryl group having 6 to 20 carbon atoms, a cycloalkoxyl group having 6 to 20 carbon atoms or an aryloxy group having 6 to 20 carbon atoms and m and n are an integer of 0 to 4.



【0041】

Example 1

13.7g (0.06mol) of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 7.57g (0.02mol) of 9,9-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)fluorene, 23.6g (0.12mol) of tricyclo (5.2.1.0^{2,6}) decanedimethanol, 43.4g (0.2mol) of diphenyl carbonate and 5×10^{-5} g (6×10^{-7} mol) of sodium hydrogencarbonate were charged to a four neck flask of 300 ml equipped with a stirrer and a distiller and heated to 180°C in a nitrogen atmosphere under 760 mmHg and stirred for 30 minutes.

【0042】 Then, the degree of reduced pressure was adjusted to 150 mmHg and simultaneously the interior temperature was raised up to 200°C at the rate of 60°C/hr and the temperature was maintained for 40 minutes and the transesterification was conducted. The temperature was further raised up to 225°C at the rate of 75°C/hr. After 40 minutes from the completion of temperature raise, the degree of reduced pressure was adjusted to 1 mmHg or below over 1 hour while maintaining the temperature. Then, the temperature was raised up to 260°C at the rate of 105°C/hr and the reaction was performed with stirring for total 7 hours.

After the completion of the reaction, nitrogen was injected into the reactor to restore to atmospheric pressure and a polycarbonate thus produced was withdrawn. The measurement results of properties for the polycarbonate resin are shown in Table 1.

【0045】

Example 4

The experiment was conducted in the same manner as in Example 1 except that 22.7g (0.06mol) of 9,9-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)fluorene and 27.5g (0.14mol) of tricyclo (5.2.1.0^{2,6})decanedimethanol were used and 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane was not used. The measurement results of the polycarbonate resin thus obtained are shown in Table 1.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-169573
(P2000-169573A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 64/16		C 0 8 G 64/16	2 H 0 5 0
64/30		64/30	4 J 0 2 9
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	5 D 0 2 9
6/00	3 9 1	6/00	3 9 1
G 1 1 B 7/24	5 2 6	G 1 1 B 7/24	5 2 6 G
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全9頁)			

(21) 出願番号 特願平11-37472
(22) 出願日 平成11年2月16日 (1999.2.16)
(31) 優先権主張番号 特願平10-275215
(32) 優先日 平成10年9月29日 (1998.9.29)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004468
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(72) 発明者 藤森 崇泰
茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内
(72) 発明者 平田 益一
茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

最終頁に続く

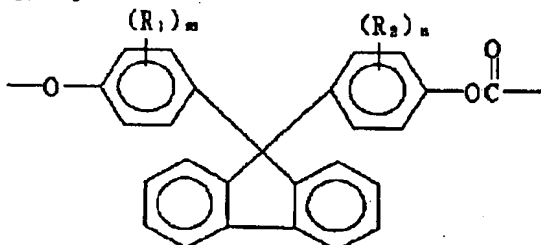
(54) 【発明の名称】 新規なポリカーボネート樹脂

(57) 【要約】

【課題】 低い光弾性係数を有し、かつ実用に耐える耐衝撃性を有するポリカーボネート樹脂を提供する。

【解決手段】 構成単位として構造式 (1) および構造式 (2) を含有し、構成単位として包含される構造式 (1) で示される構成単位と構造式 (2) で示される構成単位とのモル比 (1) / (2) が、70 / 30 から 5 / 95 であるポリカーボネート樹脂。

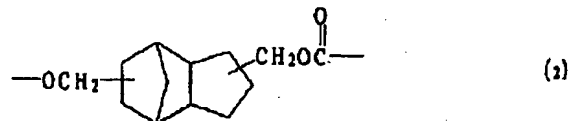
【化1】



(式中、R₁、R₂ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6か

ら20のシクロアルコキシ基または炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。また、mおよびnは0から4の整数を表す。)

【化2】



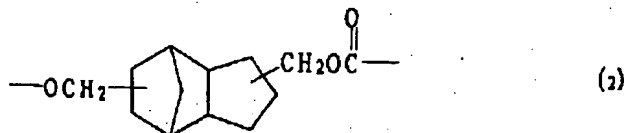
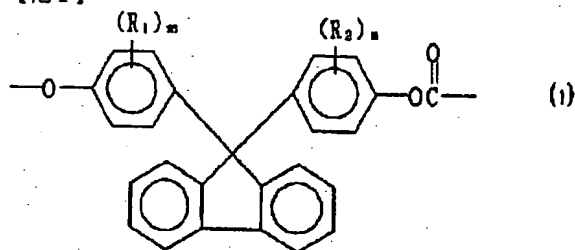
(i)

【特許請求の範囲】

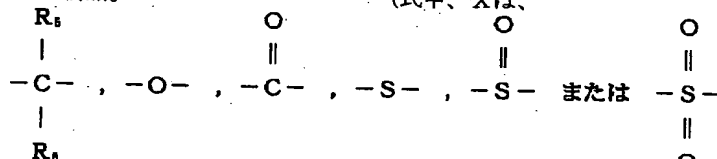
【請求項1】 構成単位として構造式(1)および構造式(2)を含有し、構成単位として包含される構造式

(1)で示される構成単位と構造式(2)で示される構成単位とのモル比(1)/(2)が、70/30から5/95であるポリカーボネート樹脂。

【化1】



【請求項2】 上記構造式(1)および(2)で示される構成単位と構造式(3)で示される構成単位からなり、構造式(3)で示される構成単位と構造式(1)および(2)で示される構成単位とのモル比(3)/[(1)+(2)]が50/50から10/90である請求項1記載のポリカーボネート樹脂。



であり、R5 および R6 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1から10のアルキル基または炭素数6から10のアリール基であり、R5 と R6 とが結合して環を形成していても良い。R3 および R4 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6から20のシクロアルコキシ基または炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。また、p および q は、0から4の整数を表す。)

【請求項3】 光弾性係数が $50 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下である請求項1または2記載のポリカーボネート樹脂。

【請求項4】 構造式(3)中の R5 および R6 がメチル基である請求項2記載のポリカーボネート樹脂。

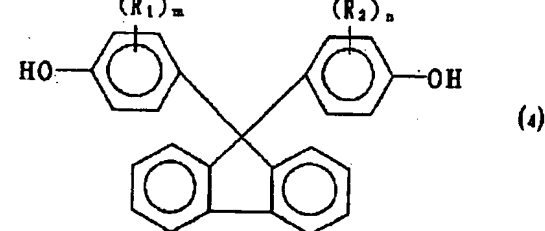
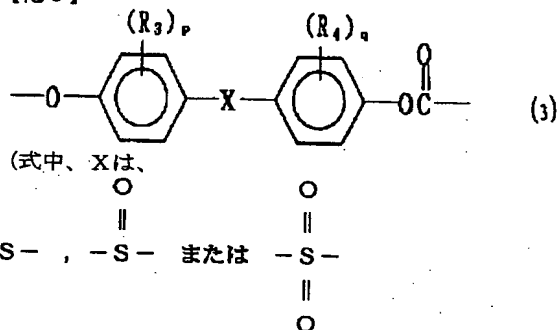
【請求項5】 一般式(4)及び一般式(5)と炭酸ジエステルとを、あるいは、一般式(4)、一般式(5)及び一般式(6)と炭酸ジエステルとを、塩基性化合物触媒存在下、熔融重縮合させるポリカーボネート樹脂の製造方法。

【化4】

(式中、R1、R2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6から20のシクロアルコキシ基または炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。また、mおよびnは0から4の整数を表す。)

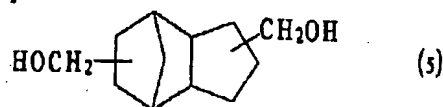
【化2】

【化3】

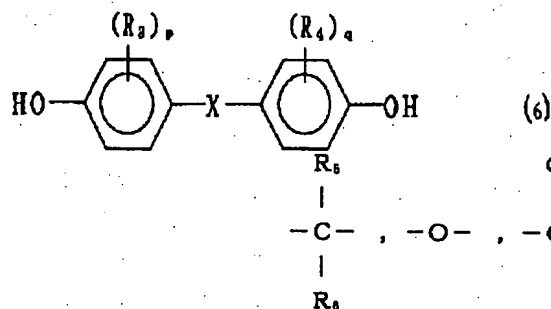


(式中、R1、R2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6から20のシクロアルコキシ基または炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。また、mおよびnは0から4の整数を表す。)

【化5】



【化6】



(式中、Xは、

であり、R₅ および R₆ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 から 10 のアルキル基または炭素数 6 から 10 のアリアル基であり、R₅ と R₆ とが結合して環を形成していても良い。R₃ および R₄ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 1 から 20 のアルコキシル基、炭素数 6 から 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリアル基、炭素数 6 から 20 のシクロアルコキシル基または炭素数 6 から 20 のアリアルオキシ基を表す。また、p および q は、0 から 4 の整数を表す。)

【請求項6】 芳香族ジヒドロキシ化合物（4）および（5）と脂肪族ジヒドロキシ化合物（6）との合計量1モルに対して、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ モルの塩基性化合物からなる触媒を用いる請求項5記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項 7】 一般式 (6) で表される芳香族ジヒドロキシ化合物の R₅ および R₆ がメチル基である請求項 5 記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 または 2 記載の構造を有する光学材料用のポリカーボネート樹脂。

【請求項 9】 請求項 1 または 2 記載の構造を有する光学ディスク用のポリカーボネート樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性、耐熱性、低い光弾性係数、耐衝撃性を有するポリカーボネート樹脂ならびにその製造方法に関する。このポリカーボネート樹脂は、光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバーなどのプラスチック光学製品の材料に好適に利用できるものである。

[0 0 0 2]

【従来の技術】 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (通称ビスフェノールA) をホスゲンあるいは炭酸エステルと反応させて得られる従来の芳香族ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、透明性に優れ、しかも耐衝撃性等の機械的特性に優れていることから、構造物材料はもとより、光学材料として光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、光ファイバー等に幅広く利用されている。

【0003】しかし、従来の芳香族ポリカーボネート樹脂は、高光弾性係数、低流動性材料であるために、成形

時の分子配向や残留応力に伴う複屈折が大きいという問題点を有している。そのため、従来の芳香族ポリカーボネート樹脂からなる光学材料を成形する場合には、流動性を向上させるために分子量の比較的低い樹脂を用い、かつ高温で成形することにより製品の複屈折を低減する方法が行われている。しかし、従来の芳香族ポリカーボネート樹脂では、上記のような手段を用いても複屈折の低減には限界があるため、近年の光学材料用途の広がりに伴い、一部光学材料分野では、さらなる低光弾性係数、高流動性材料の開発が強く求められている。

【0004】ポリカーボネート樹脂の光弾性係数を低下させる方法としては、例えば、特開昭64-66234号公報に示されるように、ビスフェノールAをトリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカンジメタノールと共重合させる方法が公知であるが、耐熱性の低下をもたらし、また光弾性係数を低減する上で十分な効果は得られていない。また、特開平6-25398号公報あるいは特開平7-109342号公報に示されるように、側鎖にフルオレン構造を有するビスフェノール類を他のビスフェノール類と共重合させる方法が公知であるが、これらは、光弾性定数を低くするためにフルオレン構造含有ビスフェノール類を高い比率で使用しており、そのため、ガラス転移点が高くなる上溶融時の流動性が低く、光ディスク基板等の肉薄の成形体に成形するのは困難であるという問題点を有し、また、耐衝撃性が低いという問題点を有する。

【0005】

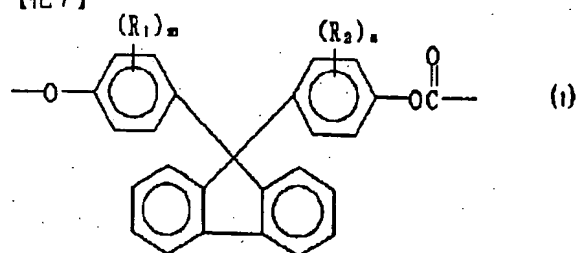
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、従来の芳香族ポリカーボネート樹脂と比較して低い光弾性係数を有し、かつ実用に耐えうる耐衝撃性を有するポリカーボネート樹脂およびその製造方法を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を克服する方法について鋭意研究を重ねた結果、構成単位として構造式（１）および構造式（２）を有し、構造式（１）で示される構成単位と構造式（２）で示される構成単位とのモル比（１）／（２）が、 $70/30$ から $5/95$ であるポリカーボネート樹脂は、上記の課題を解決できることを見出し本発明に到達した。

【0007】

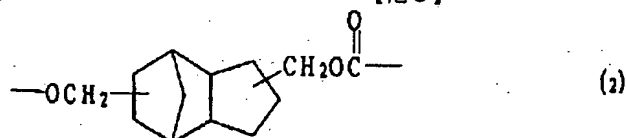
【化7】



(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6から20のシクロアルコキシ基または炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。また、 m および n は0から4の整数を表す。)

【0008】

【化8】



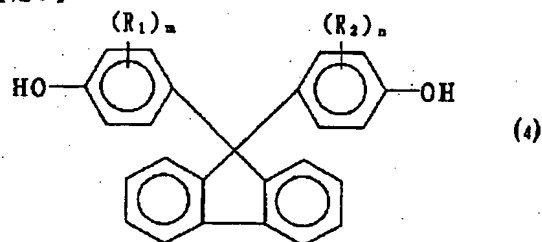
【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかわるポリカーボネート樹脂について具体的に説明する。

【0010】本発明によるポリカーボネート樹脂は、一般式(4)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物および一般式(5)で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物と、炭酸ジエステルとを重縮合して得られるものである。

【0011】

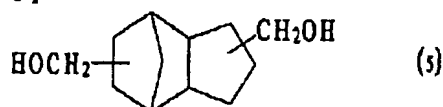
【化9】



(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシ基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6から20のシクロアルコキシ基または炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。また、 m および n は0から4の整数を表す。)

【0012】

【化10】



【0013】一般式(4)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン等が用いられる。

れる。

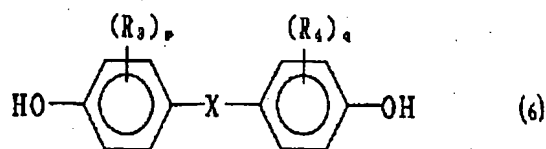
【0014】一般式(5)で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物は、トリシクロ(5,2,1,0^{2,6})デカンジメタノールである。

【0015】本発明においては、一般式(4)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と一般式(5)で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物からそれぞれ誘導される構成単位とのモル比(1)/(2)が、70/30~5/95であり、より好ましくは60/40から20/80である。すなわち、ポリカーボネート樹脂中の芳香族ジヒドロキシ化合物(4)および(5)からそれぞれ誘導される構成単位とのモル比(1)/(2)が、70/30より高いとガラス転移温度が高くなるため、成形時の流動性が低下するため好ましくない。加えて、成形時の流動性を向上させるために分子量を低く抑えると成形体の耐衝撃性が低下するため好ましくない。また、5/95より低いとガラス転移温度が低くなり、耐熱性が低下し実用に耐えるのが困難になるため好ましくない。

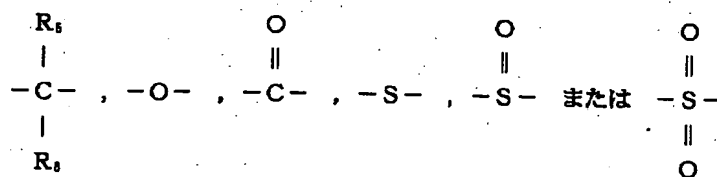
【0016】本発明にかかわるポリカーボネート樹脂においては、上記一般式(4)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と一般式(5)で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物からそれぞれ誘導される構成単位と炭酸ジエステルから誘導される構成単位に加えて、下記一般式(6)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を導入することが、物性のバランスの点からより好ましい。

【0017】

【化11】



(式中、 X は、



であり、 R_5 および R_6 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1から10のアルキル基または炭素数6から10のアリール基であり、 R_5 と R_6 とが結合して環を形成していても良い。 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシル基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6から20のシクロアルコキシル基または炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。また、 p および q は、0から4の整数を表す。）

【0018】一般式(6)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等が用いられる。

【0019】本発明のポリカーボネート樹脂においては、上記一般式(6)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位(3)を包含させることに

より耐衝撃性を向上させることが可能であり、上記一般式(4)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位(1)および一般式(5)で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位(2)に対して、モル比(3)/[(1)+(2)]が、50/50~10/90であることが好ましい。50/50より大きいと、光弾性係数が大きくなるため好ましくない。一方、10/90より小さいと、耐衝撃性向上の効果が小さくなるため好ましくない。

【0020】本発明においては、上記一般式(6)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物として、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)が好適に使用される。ビスフェノールAは、ポリカーボネート樹脂原料として安価に大量生産されている上、ビスフェノールAを使用した場合、耐熱性を損なうことなく大幅に耐衝撃性を高めることが可能となるため、大変有用である。

【0021】本発明に係わるポリカーボネート樹脂は、少なくとも一般式(4)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位と一般式(5)で表される脂肪族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を含有し、且つ一般式(6)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を所定の割合で包含し、ランダム、ブロック、あるいは交互共重合構造を含むものであるため、低い光弾性係数、高い耐衝撃性、高い耐熱性を示す。

【0022】本発明におけるポリカーボネート樹脂としては、光弾性係数が $50 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下である樹脂が好適であり、より好ましくは $40 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ である。光弾性係数が $50 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ を超えると、複屈折が大きくなり、例えば光ディスク基板として用いたときに信号の読み取り誤差が大きくなる等の弊害が生じ好ましくない。

【0023】また、本発明におけるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は110℃以上200℃以下であることが好ましく、より好ましくは110℃以上160℃以下である。ガラス転移温度が110℃より低いと耐熱性が悪くなり、使用環境が限定されるため好ましくない。また、ガラス転移温度が200℃より高いと、流動性が悪くなり、成形体の光学的な均一性が得にくくなるため好ましくなく、また、流動性を確保するために低分子量に抑えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0024】本発明に用いられる炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、 m -クレジルカ

ーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げらる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。ジフェニルカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物の合計1モルに対して0.97~1.10モルの比率で用いられることが好ましく、更に好ましくは0.98~1.03モルの比率である。

【0025】本発明に用いられるポリカーボネート樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は20,000~200,000であることが好ましく、更に好ましくは40,000~130,000である。ポリスチレン換算重量平均分子量が20,000以下では耐衝撃性が低くなり、200,000以上では流動性が悪くなるため好ましくない。

【0026】本発明に係わるポリカーボネート樹脂の製造方法では、触媒として、塩基性化合物が用いられる。このような塩基性化合物としては、特にアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類化合物、含窒素化合物等があげられる。

【0027】このような化合物としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物等の有機酸塩、無機塩類、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコキシド、4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が好ましく用いられ、これらの化合物は単独もしくは組み合わせて用いることができる。

【0028】このようなアルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウム、フェニルリン酸2ナトリウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩等が用いられる。

【0029】また、アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシ

ウム等が用いられる。

【0030】また、含窒素化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルアリール基等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン類、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基性塩等が用いられる。

【0031】これらの触媒は、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物との合計1モルに対して、 10^{-9} ~ 10^{-3} モルの比率で、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-5} モルの比率で用いられる。

【0032】本発明に係わるエステル交換反応は、公知の熔融重縮合法により行うことができる。すなわち、前記の原料、および触媒を用いて、加熱下に常圧または減圧下にエステル交換反応により副生成物を除去しながら熔融重縮合を行うものである。反応は、一般には二段以上の多段工程で実施される。

【0033】具体的には、第一段目の反応を120~260℃、好ましくは180~240℃の温度で、一般に0.1~5時間、好ましくは0.5~3時間反応させる。次いで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めて芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には1mm Hg以下の減圧下、200~300℃の温度で重縮合反応を行う。このような反応は、連続式で行っても良く、またバッチ式で行ってもよい。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、錨型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、ヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型であっても、バドル翼、格子翼、メガネ翼等を装備した横型であっても、スクリーを装備した押出機型であってもよい。更に、連続で反応を行う場合には、これらを適宜組み合わせた反応装置を使用することが、より好ましい。

【0034】本発明に係わるポリカーボネートは、重合反応終了後、熱安定性および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させる。一般的には、公知の酸性物質の添加によるアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属等のエステル交換触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、具体的には、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、p

ートルエンスルホン酸ブチル、p-ートルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類、ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-ートルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物、ジメチル硫酸等のアルキル硫酸、塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。

【0035】触媒失活後、ポリマー中の低沸点化合物を0.1~1mmHgの圧力、200~300℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良く、このためには、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

【0036】さらに本発明において、上記熱安定化剤、加水分解安定剤の他に、酸化防止剤、顔料、染料、強化剤や充填剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、流動性改良剤、帯電防止剤、抗菌剤等を添加することができる。

【0037】上記添加剤の添加時期は、熔融重合で得られるポリカーボネート樹脂が反応直後の熔融状態にあるうちに添加しても良く、ポリカーボネート樹脂をペレット化した後にあらためて添加しても良い。また、複数の添加剤を添加時期を変えて添加しても良い。

【0038】反応直後の熔融状態の樹脂に添加する場合には、反応釜から抜き出した樹脂に添加して横型の混練機に送り込み、均一に混練した後そのままペレット化する方法、あるいは、反応釜から抜き出した樹脂を横型の混練機に送り込み、混練機途中からサイドフィードにより添加し、均一に混練した後そのままペレット化する方法が好適に用いられる。

【0039】ペレット化した樹脂に添加する場合には、ペレットと上記添加剤とをターンブルミキサーやヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサーで代表される高速ミキサーで分散混合した後、押出機、パンバリーミキサー、ミキシングロール等の混練機で溶融混練する方法が適宜選択される。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何らの制限を受けるものではない。

【0041】実施例1

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン13.7g(0.06モル)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン7.57g(0.02モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{2.6})デカンジメタノール23.6g(0.12モル)、ジフェニルカーボネート43.4g(0.2モル)、および炭酸水素ナトリウム5×10⁻⁵g(6×10⁻⁷モル)を攪拌機および留出装置付きの300ミリリットル四ツロフラスコに入れ、窒素雰囲気760mmHgの下180℃に加熱し30分間攪拌した。

【0042】その後、減圧度を150mmHgに調整すると同時に、60℃/hrの速度で200℃まで昇温を行い、40分間その温度に保持しエステル交換反応を行った。さらに、75℃/hrの速度で225℃まで昇温し、昇温終了の40分後、その温度で保持しながら、1時間かけて減圧度を1mmHg以下とした。その後、105℃/hrの速度で260℃まで昇温し合計7時間攪拌下で反応を行い、反応終了後、反応器内に窒素を吹き込み常圧に戻し、生成したポリカーボネートを取り出した。このポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0043】実施例2

実施例1において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン20.5g(0.09モル)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン11.4g(0.03モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{2.6})デカンジメタノール15.7g(0.08モル)を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0044】実施例3

実施例1において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン9.15g(0.04モル)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン15.1g(0.04モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{2.6})デカンジメタノール23.6g(0.12モル)を使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0045】実施例4

実施例1において、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン22.7g(0.06モル)、トリシクロ(5.2.1.0^{2.6})デカンジメタノール27.5g(0.14モル)を使用し、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用しない以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0046】比較例1

実施例1において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン45.7g(0.2モル)を使用し、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンおよびトリシクロ(5.2.1.0^{2.6})デカンジメタノールを使用しない以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0047】比較例2

実施例1において、トリシクロ(5.2.1.0^{2.6})デカンジメタノール39.3g(0.20モル)を使用し、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェ

ニル) フルオレンを使用しない以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0048】比較例3

実施例1において、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン34.2g(0.15モル)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン18.9g(0.05モル)を使用し、トリシクロ(5, 2, 1, 0^{2.6})デカンジメタノールを使用せず、また、減圧度を1mmHg以下とした後、105℃/hrの速度で280℃まで昇温し合計7時間攪拌下で反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリカーボネート樹脂の物性測定結果を表1に示す。

【0049】なお、表1中の物性は、下記の方法により測定したものである。

1) ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)：クロロホルムを展開溶媒として分子量が既知の単分散ポリスチレンを標準物質としてGPCにより測定した。

2) ガラス転移温度(Tg)：示差熱走査熱量分析計に

より測定した。

3) 熱分解開始温度(Td)：熱天秤にて窒素気流中1%重量減少した温度。昇温速度は10℃/minである。

4) 光弾性係数：エリプソメーターにより、厚さ100μmのキャストフィルムを用い、波長633nmで荷重変化に対する複屈折測定から算出した。

5) 落球衝撃強度：直径40mm×厚さ3mmのプレス試験片に鋼球を127cmの高さより自然落下させ、試験片を破壊しなかった最大鋼球の重量で表示した。

【0050】また、表1中、化合物名として以下の略号を用いた。

BPA：2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

BCF：9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン

TCDDM：トリシクロ(5, 2, 1, 0^{2.6})デカンジメタノール

【0051】

【表1】

		実1	実2	実3	実4	比1	比2	比3
モ ル 比	BPA	30	45	20	0	100	0	75
	BCF	10	15	20	30	0	0	25
	TCDDM	60	40	60	70	0	100	0
Mw		60,300	61,100	64,000	62,300	34,500	92,000	37,500
Tg (℃)		115	137	129	133	148	82	180
Td (℃)		328	322	315	312	445	320	427
光弾性係数 (10 ⁻¹² m ² /N)		31	40	26	23	78	13	56
落球衝撃強度 (g)		198	226	151	95	353	95	255

【0052】

【発明の効果】本発明によるポリカーボネート樹脂は、芳香族ポリカーボネート樹脂の優れた透明性、耐熱性、耐衝撃性等の特性を維持しながら光弾性係数を低くした

新規な芳香族-脂肪族共重合ポリカーボネート樹脂であり、光ディスク基板を始め各種レンズ、プリズム、光ファイバー等のプラスチック光学製品の材料として極めて有用に利用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H050 AB42Z AB50Z

4J029 AA09 ABO1 ABO4 AC02 AE05

BB13B BD10 BE05B BE07

BF14B BG08X BH02 DB07

DB11 DB13 HC04A HC05A

HC05B JA091 JA121 JA261

JB171 JB201 JC031 JC091

JC261 JC731 JF021 JF031

JF041 JF051 JF131 JF141

JF151 JF161 KB02 KB05

KE02 KE06

5D029 KA07 KC07 KC10